

①9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①1 Veröffentlichungsnummer:

**0 031 397
A1**

①2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②1 Anmeldenummer: 80104458.7

⑤1 Int. Cl.³: **C 09 D 3/80, C 08 L 33/14,
C 08 F 20/38**

②2 Anmeldetag: 29.07.80

③0 Priorität: 10.11.79 DE 2945549

⑦1 Anmelder: **Röhm GmbH, Kirschenallee,
D-6100 Darmstadt (DE)**

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **08.07.81**
Patentblatt 81/27

⑥4 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE**

⑦2 Erfinder: **Quis, Peter, Dr., Pfannmüllerweg 26,
D-6100 Darmstadt-Neu-Kranichstein (DE)**
Erfinder: **Schroth, Theodor, Rheinstrasse 23,
D-6097 Trebur (DE)**

⑤4 Flüssiges, durch UV-Strahlung härtpbares Überzugs- und Bindemittel und Verfahren zu seiner Herstellung.

⑤7 Die Erfindung betrifft flüssige, durch UV-Strahlung in Gegenwart eines UV-Initiators härtpbare Überzugs- und Bindemittel, die aus wenigstens einem Oligomeren erhältlich durch Addition von Schwefelwasserstoff oder von Bis- oder Polymer-Kaptanen an Polyacrylverbindungen bestehen.

EP 0 031 397 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Flüssiges, durch UV-Strahlung härgbares Überzugs- und
Bindemittel

5 Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der flüssigen, durch
UV-Strahlung härtbaren Überzugs- und Bindemittel. Binde-
mittel dieser Art werden in Druckfarben, Lacken und anderen
Überzugsmischungen verwendet, weil sie gegenüber den her-
kömmlichen, lösungsmittelhaltigen Beschichtungsmischungen
10 eine Reihe von Vorzügen haben. Da sie frei von organischen
Lösungsmitteln sind und als Bindemittel nur hochsiedende,
flüssige Verbindungen enthalten, sind sie geruchlos,
nicht feuergefährlich und erfordern keine Vorrichtungen
zum Absaugen von Dämpfen bei der Härtung.

15 Bekannte Bindemittel dieser Art sind ungesättigte Oligomere,
die als styrolfreie Polyesterharze, Urethan-acrylate und
Epoxy-acrylate bezeichnet werden. Urethan-acrylate ent-
stehen bei der Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxy-
20 alkylacrylaten. In analoger Weise lassen sich niedrig-
molekulare Epoxidharze mit Acrylsäure zu Epoxy-acrylaten
umsetzen. In allen Fällen erhält man Oligomere mit einem
Molekulargewicht in der Größenordnung von 1000 oder mehr
und mit einer oder mehreren polymerisierbaren Kohlenstoff-
25 doppelbindungen pro Molekül. Bei der Einwirkung von UV-
Strahlung in Gegenwart von geeigneten Beschleunigern tritt
durch Polymerisation der ungesättigten Gruppen Härtung
ein.

Die bekannten UV-härtbaren Bindemittel haben Nachteile, die ihre Anwendung begrenzen. Größtenteils handelt es sich um feste oder hochviskose Harze, die nicht allein als Bindemittel verwendet werden können; man muß sie zusammen mit flüssigen niedermolekularen Monomeren einsetzen. Ein weiterer Nachteil ist der verhältnismäßig hohe Preis, der auf die Anwendung teurer Ausgangsstoffe zurückzuführen ist. Einige dieser Harze sind nicht völlig farblos oder sie vergilben allmählich im ausgehärteten Zustand, was beispielsweise bei der Verwendung als Klarlack störend ist.

Man hat daher nach anderen Reaktionstypen gesucht, mit denen sich ungesättigte Oligomere auf einfache Weise aufbauen lassen. In der US-PS 2 759 913 wird die Polyaddition von Verbindungen mit mehreren reaktiven Wasserstoffatomen an Verbindungen mit mehreren aktivierten Doppelbindungen beschrieben. Zu den Verbindungen mit mehreren reaktiven Wasserstoffatomen zählen solche, die zwei oder mehr Amino-, Amido-, Hydroxy- oder Merkapto-Gruppen oder an Kohlenstoffatome gebundene aktivierte Wasserstoffatome enthalten. Als Verbindungen mit mehreren aktivierten Kohlenstoffdoppelbindungen werden hauptsächlich Acrylderivate von multifunktionellen Verbindungen, beispielsweise Diester von Glykolen oder Diamide von Diaminen, genannt. Im allgemeinen werden die Ausgangsstoffe in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt, so daß lineare oder verzweigte Polymere ohne ungesättigte Gruppen entstehen. Erst bei einem stöchiometrischen Überschuß der ungesättigten Komponente könnten nach diesem Verfahrensprinzip auch ungesättigte, polymerisierbare Oligomere entstehen.

Ein Beispiel für derartige Oligomere sind die strahlungs-
härtbaren Additionsprodukte gemäß der DE-OS 23 46 424.
Sie werden durch Michael-Addition von Aminen an mehrfach
ungesättigte Acrylverbindungen hergestellt, wobei das
5 stöchiometrische Verhältnis so gewählt wird, daß an jedes
Molekül der mehrfach ungesättigten Acrylverbindung im
Mittel ein Amin-Molekül addiert wird. Ziel dieses Vorgehens
ist nicht die Oligomerisierung, sondern die Einführung
von tertiären Aminogruppen, die einen vorteilhaften Einfluß
10 auf das Polymerisationsverhalten ausüben sollen. Es wird
ausdrücklich davor gewarnt, höher funktionelle Amine,
insbesondere solche mit höheren Molekulargewichten, mit
einem stöchiometrischen Überschuß der Polyacrylverbindung
umzusetzen, da die erhaltenen Produkte häufig fest und
15 daher nur schwer anzuwenden sind. Daher sind mehrfach unge-
sättigte flüssige Oligomere nach diesem Umsetzungsprinzip
nicht zugänglich.

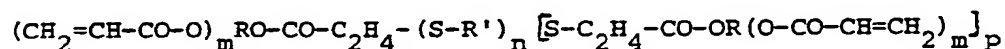
20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssige, durch
UV-Strahlung härtbare Überzugs- und Bindemittel mit einer
anwendungstechnisch günstigen Viskosität aus leicht zu-
gänglichen Ausgangsstoffen herzustellen, wobei durch einen
hohen Gehalt an ungesättigten Gruppen eine schnelle und voll-
ständige Härtung durch UV-Strahlung erreichbar ist. Das
25 Bindemittel soll farblos sein und auch nach der Härtung nicht
vergilben. Weitere Voraussetzungen für den Einsatz als
strahlungshärtendes Bindemittel ist Geruchlosigkeit und
eine geringe bzw. völlig fehlende Flüchtigkeit.

30 Die Überzugs- und Bindemittel gemäß dem Hauptanspruch erfüllen

diese Forderungen. Durch die Beschränkung auf einen engen Molekulargewichtsbereich sind sie bei Raumtemperatur flüssig und verhältnismäßig niedrigviskos. Die niedrige Viskosität ist u.a. auf den verhältnismäßig unpolaren Charakter der Verbindungen zurückzuführen, während stärker polare Oligomere, an deren Aufbau Hydroxyl-, Amino-, Amido- oder Urethan-Gruppen beteiligt sind, die durch Wasserstoff-Brückenbildung oder Dipolwirkung stärkere zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte entfalten, höherviskos oder fest sind.

Die gute Härbarkeit durch UV-Strahlung ist durch ein niedriges Doppelbindungsäquivalentgewicht begründet. Darunter wird der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Zahl der ungesättigten Gruppen je Molekül verstanden. Im Falle, daß die Überzugs- und Bindemittel aus einem Gemisch von mehreren der formelmäßig gekennzeichneten Verbindungen besteht, wird der Quotient aus dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts und dem darauf berechneten mittleren Gehalt an Doppelbindungen ermittelt. Das Doppelbindungsäquivalentgewicht liegt unter 500 und vorzugsweise zwischen 120 und 250.

Die neuen Überzugs- und Bindemittel ^{comiprende almeno un} enthalten wenigstens ein Oligomeres der Formel



worin $n = 0$ oder 1 ,

m und p ganze Zahlen von 1 bis 3 sind mit der Einschränkung, daß $p = p^n$ ist,

R einen $(m+1)$ -wertigen aliphatischen Rest

- 5 -

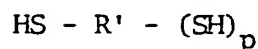
mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen
 R' einen (p+1)-wertigen organischen Rest mit
 einem Molekulargewicht von 28 bis 600
 bedeuten

5

mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von höchstens
 500 und einem Molekulargewicht zwischen 370 und 1000.

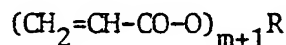
10

Die Oligomeren werden hergestellt durch die Addition von
Schwefelwasserstoff oder von Bis- oder Polymerkaptanen der
 Formel H_2S ?



15

wobei R' und p die oben genannte Bedeutung haben, an Poly-
 acrylverbindungen der Formel



20

Wenn Schwefelwasserstoff eingesetzt wird, ist $n = 0$, d.h.
 es ist keine Gruppe (S-R') vorhanden. Für diesen Fall gilt
 $p = 1$. Einen größeren Wert als 1 kann p nur haben, wenn
 für die Bildung des Oligomeren ein mehr als zweiwertiges
 Merkaptan eingesetzt wird. Dieser Sachverhalt wird durch
 25 die Bedingung $p = p^n$ ausgedrückt, wonach p nur dann einen
 von 1 abweichenden Wert haben kann, wenn $n = 1$ ist.

30

Schwefelwasserstoff ist die bevorzugte Bildungskomponente
 für die neuen Oligomeren. Da er bei der Umsetzung mit der
 Polyacrylverbindung unter der Einwirkung eines basischen
 Katalysators schnell und vollständig gebunden wird, hat das

Umsetzungsprodukt keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff, zumindest wenn es nach der Umsetzung noch einige Zeit in der Wärme einer Vakuumbehandlung unterzogen worden ist.

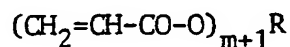
- 5 Zwei- oder mehrfunktionelle Merkapthane als Bildungskomponente für die Oligomeren haben gegenüber Schwefelwasserstoff den Vorteil, daß sie leichter und genauer dosiert werden können, jedoch den Nachteil eines höheren Preises. Vorzugsweise werden Di- oder Polymerkapthane eingesetzt, worin R' ein
- 10 aliphatischer, bifunktionaler Rest ist. Es kann sich um einen reinen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest handeln, beispielsweise einen Butylenrest. Bevorzugt werden jedoch solche Reste R', die mehrere aliphatische Kohlenwasserstoff-
- 15 oder Estergruppen (-CO-O-) verknüpft sind. Die Merkapto-
- gruppen sind in diesem Fall jeweils an einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest gebunden. Beispiele für geeignete Bis- und Polymerkapthane sind
- 20 Dithioglykol
 Butylen-dithioglykol
 2,2'-Dimerkapto-diäthyläther
 Glykol-dimerkaptoacetat
 Glykol-dimerkaptopropionat
- 25 Trimethyloläthan-trithioglykolat
 Trimethyloläthan-trimerkaptopropionat
 Trimethylolpropan-trithioglykolat
 Trimethylolpropan-trimerkaptopropionat
 Pentaerythrit-tetrathioglykolat
- 30 Pentaerythrit-tetramerkaptopropionat.

- Die Reste R' haben ein Molekulargewicht von wenigstens 28 und höchstens 600. Bei den letzteren kann es sich beispielsweise um Polyäther- oder Polyester-Ketten handeln. Es kann vorkommen, daß nicht sämtliche Mercaptogruppen eines höherfunktionellen Mercaptans bei der Bildung des Oligomeren mit einer ungesättigten Acrylgruppe reagieren. In diesem Fall enthält der Rest R' noch eine oder mehrere freie Mercaptogruppen.
- Die Bildung des Oligomeren findet unter der Einwirkung von basischen Katalysatoren unter milden Bedingungen statt. Umsetzungstemperaturen von 20 bis 70° sind im allgemeinen gut geeignet. Als basische Katalysatoren können z.B. 0,05 bis 1 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches) an Natrium- oder Kaliumhydroxid (in alkoholischer Lösung) oder tertiäre aliphatische Amine, wie Triäthylamin oder Tributylamin eingesetzt werden. Es ist vorteilhaft, den Katalysator nach der Umsetzung durch eine äquivalente Menge einer Säure, wie z.B. Phosphorsäure, zu neutralisieren oder, im Falle von niedrigsiedenden Aminen, durch Entgasen im Vakuum zu verflüchtigen. Bei der Umsetzung legt man vorzugsweise die Polyacrylverbindung in dem Umsetzungsgefäß vor und leitet den gasförmigen Schwefelwasserstoff bei der Reaktionstemperatur ein bzw. setzt das Mercaptan allmählich zu. Bei dieser Arbeitsweise ist stets ein Überschuß der Polyacrylverbindung vorhanden, so daß die Mercaptogruppen schnell durch die ungesättigten Gruppen der Polyacrylverbindung abgesättigt werden können. Erst mit fortschreitender Umsetzung wird häufiger der Fall eintreten, daß eine Mercaptogruppe mit einer Acrylgruppe eines bereits gebildeten Oligomermoleküls

reagiert. Neben den formelmäßig dargestellten Oligomeren findet sich daher in der Regel ein gewisser Anteil von höheren Oligomeren. Häufig enthält das Umsetzungsprodukt mehrere verschiedene der formelmäßig dargestellten Oligomeren.

5

Die Polyacrylverbindungen der Formel



- 10 sind Ester der Acrylsäure von 2 bis 4-wertigen aliphatischen Alkoholen oder Ätheralkoholen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dazu gehören Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2- oder 1,4-Butylenglykol, Di-, Tri- und Tetraäthylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und andere. Die im Handel
- 15 erhältlichen mehrfunktionellen Acrylester sind als technische Produkte häufig Gemische von verschiedenen Estern. Bei den Estern von drei- oder mehrfunktionellen Alkoholen sind manchmal nicht sämtliche Hydroxylgruppen verestert. Die mehrfunktionellen Acrylester werden mit dem Schwefelwasserstoff
- 20 oder dem mehrfunktionellen Mercaptan in einem Molverhältnis umgesetzt, daß auf jedes Äquivalent des an Schwefel gebundenen Wasserstoffes wenigstens 1 Mol des mehrfunktionellen Acrylesters entfällt. Ein begrenzter Überschuß des mehrfunktionellen Acrylesters ist nicht von Nachteil, weil das
- 25 Doppelbindungsäquivalentgewicht des Bindemittels herabgesetzt, die Viskosität erniedrigt und die Bildung von höheren Kondensationsprodukten unterdrückt wird. Der Anteil an nicht umgesetzten mehrfunktionellen Acrylestern in dem Bindemittel kann beispielsweise bis zu 50 Gew.-% betragen. Sofern diese
- 30 Ester flüchtig sind und einen störenden Eigengeruch haben,

sollte ihr Anteil deutlich unter dieser Grenze gehalten werden.

5 Die formelmäßig gekennzeichneten Oligomeren haben ein Molekulargewicht zwischen 370 und 1000. Oligomere von höherem Molekulargewicht sind hochviskos oder fest und deshalb als Bindemittel nicht geeignet. Die erfindungs-
gemäßen Überzugs- und Bindemittel sind bei Raumtemperatur flüssig; ihre Viskosität bei 20°C soll 100.000 mPa s nicht
10 überschreiten. Die bevorzugte Viskosität beträgt 5000 bis 70.000 mPa s bei 20°C, gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter.

15 Für die Aushärtung der neuen Überzugs- und Bindemittel unter der Einwirkung von UV-Strahlung kann jeder bekannte UV-Initiator eingesetzt werden. Gebräuchliche UV-Initiatoren sind z.B.:

20 Benzophenon
Benzoinäther
ω-halogenierte Ketone, z.B. Trichloracetophenon
Benzildialkylketale
Thioxanthonderivate
Hydroxyalkylphenone
25 Diäthoxyacetophenon.

Die Initiatoren werden in den gebräuchlichen Mengen eingesetzt, die in der Regel zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% liegen. Die Härtung wird mit UV-Strahlung
30 von 250 bis 400 nm ausgelöst und kann beispielsweise mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe erzeugt werden. Die für die

vollständige Aushärtung erforderliche Bestrahlungsdauer beträgt bei nicht-pigmentierten Überzügen je nach Schichtdicke 0,1 bis 10 sec. Pigmentierte Systeme erfordern eine wesentlich längere Bestrahlungsdauer. Die Härtung
5 kann an Luft durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel und Bindemittel können nach Zugabe eines UV-Initiators ohne sonstige Zusätze zur Herstellung klarer Überzüge eingesetzt werden. Häufig
10 werden sie mit anderen Bindemitteln kombiniert, vor allem mit solchen, die ebenfalls durch UV-Strahlung härtbar sind. Als Beispiele wurden bereits mehrwertige Acrylester genannt. Sie können aus einem bei der Herstellung der Oligomeren angewendeten Überschuß stammen oder nachträglich zugegeben werden.
15 Auch andere radikalisch polymerisierbare hochsiedende mono- oder polyfunktionelle Monomere, die mit den Oligomeren mischbar sind, können mitverwendet werden, beispielsweise Alkoxyalkylacrylate oder Methylenbisacrylamid. Diese niedermolekularen Verbindungen haben viel niedrigere Viskositäten
20 als die Oligomeren und können zur Einstellung der Viskosität der Gesamtmischung zugesetzt werden.

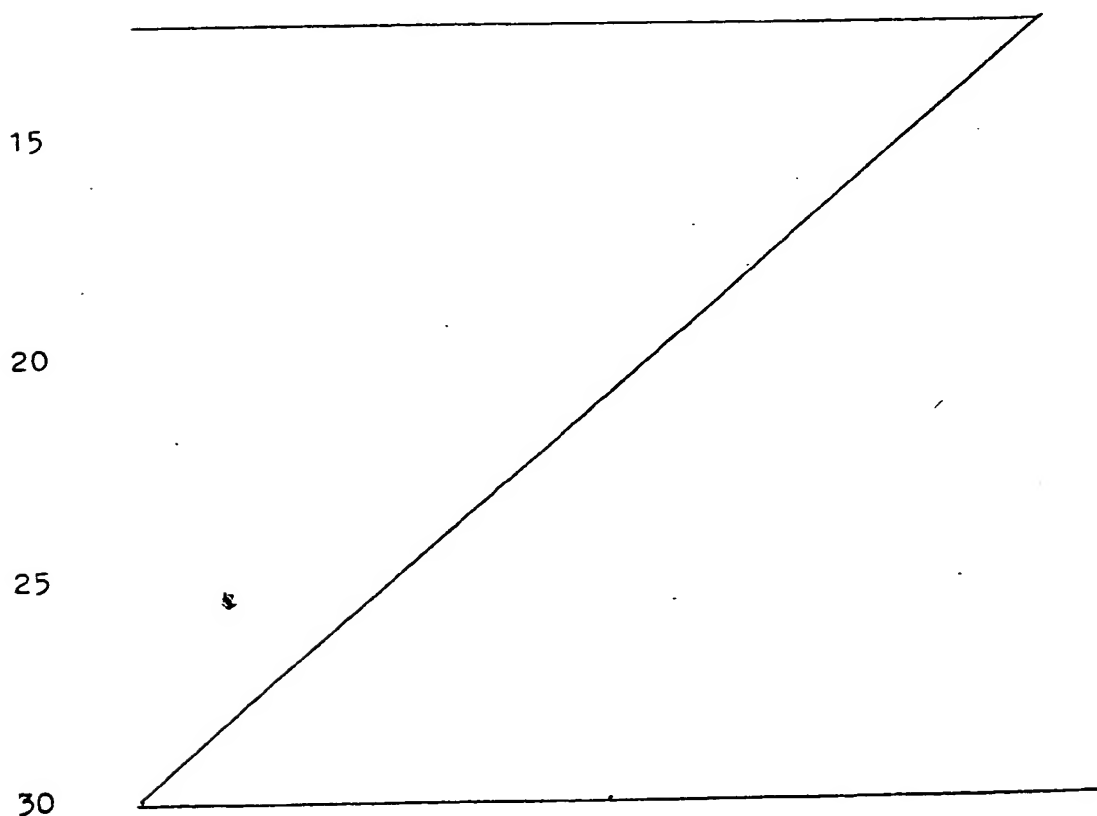
Durch Zusatz von Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und/oder weiteren üblichen Hilfsstoffen erhält man Lacke, Druckfarben
25 oder Beschichtungsmassen für viele Zwecke. Je nach den verwendeten Zusätzen ergeben sie glänzende, halbmatte oder matte Überzüge.

Die neuen Überzugs- und Bindemittel werden im allgemeinen in
30 einer Schichtdicke von 0,5 bis 20 μm auf das zu beschichtende Substrat aufgetragen und in der Regel unmittelbar danach gehärtet. Jede gebräuchliche Auftragstechnik ist anwendbar, z.B. Spritzen, Gießen, Tauchen, Walzenauftrag, Rakelauftrag oder

Drucken. Als Substrate kommen alle festen Werkstoffe in Betracht, insbesondere flächige Werkstoffe. Nach der Härtung sind geschlossene Überzüge häufig ziemlich spröde und eignen sich in diesem Falle vorwiegend für Substrate von begrenzter

5 Biegsamkeit. Zu den geeigneten Substraten gehören unter anderem Metalle, wie Stahl, Aluminium oder Kupfer, insbesondere in Form von Blechen oder Folien, Holz in Form von Sperrholz, Furnieren oder Spanplatten, Papier, Karton,

10 Pappe, Kunststoffe in Form von Tafeln, Formkörpern oder Folien, wo sie z.B. die Funktion einer Weichmachersperre erfüllen können.



Beispiel 1

296 g Trimethylolpropantriacyrlat werden im Reaktionskolben vorgelegt und auf 50°C erhitzt. Schon während der Aufheizphase wird Schwefelwasserstoff zur Sättigung eingeleitet.

- 5 Nach kontinuierlicher Zugabe von 0,56 g äthanolischer Natriumhydroxidlösung als Katalysator nimmt die Absorption von Schwefelwasserstoff zu und die Reaktionstemperatur steigt über 60°C an.
- 10 Der günstigste Temperaturbereich liegt zwischen 53 und 55°C. Nach 3 - 4 Stunden sind 11,2 l Schwefelwasserstoff umgesetzt. Das viskose Addukt wird noch 1 Stunde bei 70°C gerührt und nach Zugabe von 3 g 85 %iger Phosphorsäure im Wasserstrahlvakuum bei max. 70°C entgast.
- 15 Viskosität: 23.500 mPa s (23°C)
Geruch: esterartig
Aussehen: honiggelb, fast klar.
Schwefelgehalt: 4,5 %

20

Beispiel 2

Durchführung wie Beispiel 1.

- Ansatz: 226 g 1,6-Hexandioldiacrylat
25 11,2 l Schwefelwasserstoff
4,0 ml Triäthylamin
- Viskosität: 18 sec im 4 mm-DIN-Becher (23°C)
Geruch: geruchlos
Aussehen: leicht gelb, klar
30 Schwefelgehalt: 6,0 %

Beispiel 3

Durchführung wie Beispiel 1.

5	Ansatz:	251 g Pentaerythritetraacrylat (3,3 Acrylatgruppen pro Molekül)
		9,0 l Schwefelwasserstoff
		4,5 ml Triäthylamin
	Viskosität:	68.000 mPa s (23°C)
	Geruch:	geruchlos
10	Aussehen:	farblos, klar
	Schwefelgehalt:	3,8 %

Beispiel 4

200 g Trimethylolpropantriacyrylat werden zusammen mit 0,4 ml
15 Triäthylamin vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 24,2 g
Pentaerythrit-tetrakis-merkaptoessigsäureester zugetropft.
Nach Erreichen der max. Reaktionstemperatur von 35°C wird
2 Stunden bei 50°C gerührt, anschließend 13 g 2-Hydroxypropyl-
acrylat zusammen mit 0,4 ml Triäthylamin bei 50°C zugetropft
20 und anschließend noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt.

Dem viskosen Produkt werden 0,8 g 85 %ige Phosphorsäure zuge-
setzt.

25	Viskosität	7.100 mPa s (23°C)
	Aussehen:	braun, klar

Anwendungsbeispiele

Die nach den obigen Beispielen hergestellten Überzugs- und Beschichtungsmittel, ggf in Kombination mit anderen härtbaren

Monomeren oder Pigmenten werden, soweit nachstehend nicht anders angegeben, mit 5 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, Benzildimethylketal als UV-Initiator versetzt und in einer Schichtdicke von etwa 10 μm auf Kunstdruckpapier aufgerakelt und beim Durchlaufen unter zwei Quecksilber-Hochdrucklampen mit einer Leistung von 80 Watt /cm gehärtet. Durch allmähliche Steigerung der Durchlaufgeschwindigkeit wird jeweils die höchste Geschwindigkeit (v_{max}) ermittelt, mit der noch trockene und harte Filme entstehen.

- Beispiel 5: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 1
 $v_{\text{max}} = 100 \text{ m/min.}$
- 15 Beispiel 6: 90 Teile Oligomeres aus Beispiel 1
10 Teile Trimethylolpropantriacylat.
 $v_{\text{max}} = 80 \text{ m/min.}$
- Beispiel 7: 90 Teile Oligomeres aus Beispiel 1
10 Teile 1,6-Hexandioldiacrylat
20 $v_{\text{max}} = 60 \text{ m/min.}$
- Beispiel 8: 90 Teile Oligomeres aus Beispiel 1
10 Teile 2-Hydroxypropylacrylat
25 $v_{\text{max}} = 70 \text{ m/min.}$
- Beispiel 9: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 3
 $v_{\text{max}} = 130 \text{ m/min.}$
- Beispiel 10: 70 Teile Oligomeres aus Beispiel 3
30 30 Teile Trimethylolpropantriacylat
 $v_{\text{max}} = 80 \text{ m/min.}$

Beispiel 11: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 4

$v_{\max} = 100 \text{ m/min.}$

Beispiel 12: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

5

10 Teile Gelbpigment (Irgalith Gelb BAW)

Schichtdicke 2 - 4 μm

$v_{\max} = 90 \text{ m/min.}$

Beispiel 13: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

10

10 Teile Blaupigment (Sandorinblau 2 GLS)

Schichtdicke 2 - 4 μm

$v_{\max} = 60 \text{ m/min.}$

Beispiel 14: 50 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

15

50 Teile Titandioxid

11 Teile UV-Initiatorsystem aus 2-Isopropyl-
thioxanthon, Dimethylnepentanolamin
und Hydroxybenzophenon

Schichtdicke 1 - 2 μm - $v_{\max} = 150 \text{ m/min}$

20

Schichtdicke 15 - 20 μm - $v_{\max} = 150 \text{ m/min.}$

Das in Beispiel 14 verwendete System aus einem Thioxanthon-
derivat, einem anderen üblichen UV-Initiator und einem
sekundären oder tertiären Amin ist für hochpigmentierte Über-
zugsmassen besonders vorteilhaft.

25

30

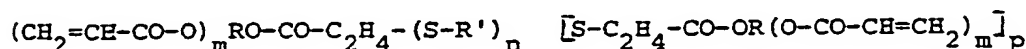
Flüssiges, durch UV-Strahlung härthbares Überzugs- und Bindemittel

ELIENHUIJN VAN DER
Scheffé Thesselt

Patentansprüche

liquido UV-hardenabel

1. Flüssiges, durch UV-Strahlung in Gegenwart eines UV-Initiators härthbares Überzugs- und Bindemittel bestehend aus wenigstens einem Oligomeren der Formel



in cui
worin $n = 0$ oder 1 , *numerati da 1 a 3 ult. condizione*

m und p ganze Zahlen von 1 bis 3 sind, mit der

Einschränkung, daß $p = p^n$ ist,

R einen $(m + 1)$ -wertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

R' einen $(p + 1)$ -wertigen organischen Rest mit einem Molekulargewicht von 28 bis 600 bedeuten,

mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von höchstens 500 und einem Molekulargewicht zwischen 370 und 1000 .

2. Überzugs- und Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Rest R' aus einem Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder aus mehreren derartigen, untereinander durch Äther- oder Estergruppen verbundenen Resten besteht.

3. Überzugs- und Bindemittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzlichen Bestandteil einen UV-Initiator enthält.

4. Überzugs- und Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche härthbare

residuo alifatico C2-C12 di valenza (m+1)

residuo organico di valenza p+1.

a peso molecolare di 28 a 60

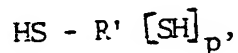
peso equivalente di doppio legame di al max. 500

e un pero molecolare

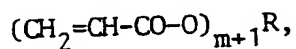
tra 370 e 1000.

Komponente hochsiedende radikalisch polymerisierbare Monomere enthält.

- 5 5. Überzugs- und Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Viskosität von 5000 bis 70.000 mPa s bei 20°C.
- 10 6. Überzugs- und Bindemittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als UV-Initiator eine Kombination aus einem Thioxanthon-Derivat, einem anderen üblichen UV-Initiator und einem sekundären oder tertiären Amin angewendet wird.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung eines UV-härtbaren Überzugs- und Bindemittels gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelwasserstoff oder ein mehrfunktionelles Merkaptan der Formel



- 20 worin R' und p die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines basischen Katalysators mit einem mehrfunktionellen Acrylester der Formel



- 25 worin m und R die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, umgesetzt, wobei je Moläquivalent des an Schwefel gebundenen Wasserstoffs wenigstens ein Mol des mehrfunktionellen Acrylesters eingesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0031397

EP 80104458.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A1 - 2 533 125</u> (BAYER AG) + Patentansprüche; Seiten 1-4; Beispiel 1 + --	1,3,7	C 09 D 3/80 C 08 L 33/14 C 08 F 20/38
	<u>DE - A1 - 2 737 406</u> (BAYER AG) + Patentansprüche; Seite 3 - Seite 7, Zeile 8; Beispiele + ----	1,3,7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 D C 08 L 33/00 C 08 F 20/00 C 08 F 120/00 C 08 F 2/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument B: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
WIEN	15-01-981		PAMMINGER

THIS PAGE BLANK (USPTO)